

Баратова А.А., Бактыбеков К.С.

ДИНАМИКА ГЕТЕРОАНИГИЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ВО ФРАКТАЛЬНЫХ СРЕДАХ

Аннотация. Установлено, что кинетика аннигиляции замедляется при переходе от хаотического к кластерному распределению частиц в результате локализации возбуждения в пределах кластера. Перенос энергии и аннигиляционные взаимодействия приводят к образованию на поверхности устойчивости фрактальных кластеров с однородной пористостью и увеличению параметра упорядоченности, причем время упорядочивания зависит от начального распределения.

Ключевые слова: фрактальные кластеры. аннигиляция. мультифрактальный анализ.

Abstract. It has been established that the kinetics of annihilation slows during the transition from chaotic to cluster distribution of particles as a result of localization of excitation within the cluster. Energy transfer and annihilation interactions lead to the formation of fractal clusters with uniform porosity on the surface of stability and an increase in the order parameter, and the ordering time depends on the initial distribution.

Keywords: fractal clusters, annihilation, multifractal analysis.

В последние годы в связи с развитием нано- и молекулярной электроники особое внимание уделяется процессам, протекающим в гетерогенных условиях на поверхности твердых тел [1]. Гетерогенные системы являются привлекательными с точки зрения изучения взаимодействия сложных молекул люминофоров с поверхностью с целью выявления влияния адсорбционного слоя на фотофизические характеристики люминофоров. Фундаментальной особенностью таких нелинейных систем является их периодическая перестройка в результате обмена энергией, веществом и информацией с окружением, сопровождающаяся при достижении некоторого критического состояния созданием в хаотических структурах упорядоченных структур, функционирующих по-новому. К примеру, образование рыхлых скоплений (агрегатов) невзаимодействующих дефектов одного типа в результате облучения твердого тела радиацией, приводит к увеличению их концентрации по сравнению с хаотическим пространственным распределением, которая в свою очередь определяет радиационную стойкость материалов, что представляет несомненный интерес для радиационного материаловедения [2]. Возможность эффективного пространственного разделения (сегрегации) разнотипных частиц становится

возможным благодаря открытости системы и представляет фундаментальный научный интерес, так как является примером самоорганизации.

Для исследования процессов переноса энергии электронного возбуждения в системах со связанным распределением частиц была разработана программа «Молекулярные кластеры» в среде Delphi 7.0 [3], позволяющая генерировать заданное число кластеров из связанных частиц одного сорта с заданным размером кластера и случайно распределенные по решетке частицы другого сорта. При генерации кластерного распределения задавалась степень покрытия моделируемой поверхности частицами двух сортов, и соответствующее ей число n случайно распределенных непересекающихся связанных кластеров заданного размера λ (рисунок 1).

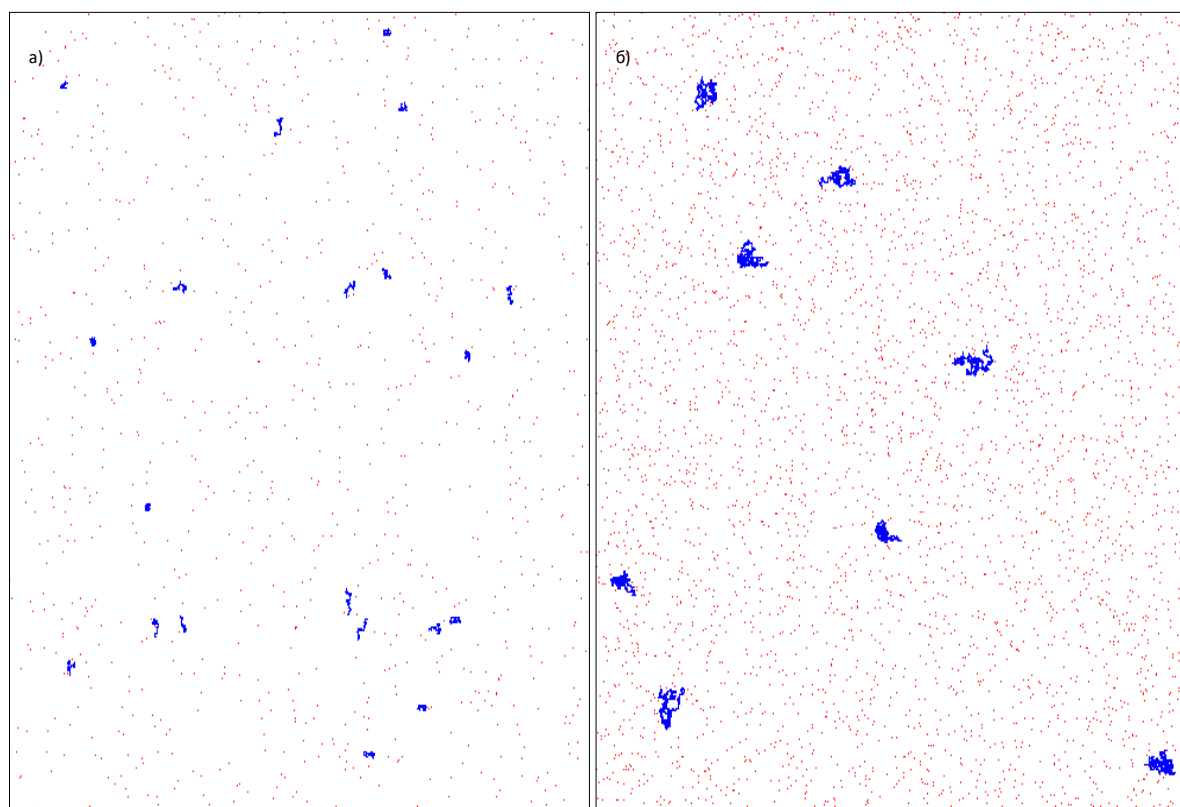


Рисунок 1 – Структура исследуемой матрицы со связанным распределением молекул донора и случайным распределением молекул акцептора

а) $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.4\%$, $n=20$, $\lambda=50$; б) $\sigma_1 = \sigma_2 = 1.6\%$, $n=8$, $\lambda=500$

При этом расстояние между ближайшими молекулами в связанном кластере определялось максимальным расстоянием, на котором возможен эффективный перенос энергии между ними (миграция ЭЭВ). В основу модели кластерного распределения молекул донора по поверхности положено понятие

связности молекул в теории динамической перколяции [4], согласно которой две молекулы можно считать связанными, если константа скорости переноса энергии больше константы скорости дезактивации возбужденного состояния. Кроме того, дополнительно в модели кластерного распределения учитывалось условие связанности узлов решетки, содержащих молекулы донора. Таким образом, аналогично [5] молекулярный кластер моделировался как совокупность непосредственно связанных друг с другом молекул донора, т.е. находящихся в соседних узлах, так и цепочек связанных молекул донора.

При моделировании матриц с кластерным распределением молекул донора число молекул в кластере λ (размер кластера) изменялось от минимального $\lambda_{\min}=1$, что соответствовало одночастичному распределению, до λ_{\max} , соответствующего максимально возможному числу частиц в кластере при заданной степени покрытия.

Разработанная программа включает в себя несколько модулей, каждый из которых решает определенную задачу. На начальном этапе программы задаются следующие входные данные:

- 1) степени покрытия поверхности частицами двух сортов σ ;
- 2) размер кластеров для частиц первого сорта λ ;
- 3) количество кластеров для частиц первого сорта n .

При выбранной степени покрытия поверхности до акта аннигиляции возможен ПЭЭВ по донорной подсистеме. Кластеры, состоящие из молекул донора, образуются в результате связывания узлов решетки друг с другом и характеризуются определенной фрактальной размерностью, зависящей от числа образующих кластер связанных узлов. В динамической перколяции связность молекул и характеристики кластеров определяются скоростью переноса энергии между молекулами.

После задания входных данных осуществляется случайная генерация начальных точек заданного числа кластеров с помощью модуля «Initial points».

Координаты расположения частиц на плоскости выбираются с помощью генератора случайных чисел. При этом, в модуле «Initial points direction» случайным образом выбирается направление возможного построения кластера из данной точки из четырех возможных положений в ее окрестности при условии незанятости хотя бы одного узла. Если это условие не выполняется, и в окрестности начальной точки нет свободных узлов, программа изменяет координаты начальной точки случайным образом и повторяет описанную процедуру. При этом, значения координат начальных точек кластеров не должны

совпадать между собой для соблюдения условия непересекаемости кластеров. Дальнейшее задание координат последующих точек кластера осуществляется модулем «Coupled clusters». При этом, модуль «Coupled clusters direction» аналогично модулю «Initial points direction» определяет направление построения кластера при условии наличия в окрестности данной точки хотя бы одного свободного узла. При невыполнении данного условия программа изменяет координаты точки, осуществляя поиск точки из числа точек, принадлежащих кластеру. Это процесс повторяется для всего заданного числа кластеров. При этом обязательным является условие непересекаемости кластеров. После построения всех кластеров, соответствующих заданной степени покрытия частиц первого сорта, модуль «Particles of second sort» генерирует частицы второго сорта случайным образом на узлы, не занятые частицами первого сорта. Затем в графическом файле с расширением «.vmp» происходит создание начального снимка исследуемой структуры.

Для выяснения влияния структурной организации неоднородных матриц при разных типах начального распределения взаимодействующих частиц на кинетику дезактивации ЭЭВ было проведено моделирование бимолекулярных взаимодействий с помощью программы «Кинетика» [6] для матриц с начальным хаотическим, мультифрактальным и кластерным распределением молекул донора, случайным распределением акцептора при вероятности взаимодействия $p=1$ в диапазоне температур $T=213-273\text{K}$. Степени покрытия поверхности молекулами обоих сортов задавались равными $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.4\%$. В этом случае возможен ПЭЭВ по донорной подсистеме до акта аннигиляции. Вследствие зависимости вероятности ПЭЭВ от межмолекулярного расстояния, относительной ориентации, относительного движения взаимодействующих донора и акцептора [7], кинетика убыли будет определяться структурными и динамическими особенностями матрицы при ПЭЭВ. На рисунке 2 представлено влияние неоднородностей матрицы на кинетику протекающих фотопроцессов при переносе энергии электронного возбуждения. В матрицах с хаотическим распределением молекул наблюдается более быстрая кинетика аннигиляции при всех исследуемых температурах [8]. С увеличением температуры скорость убыли частиц для всех типов начального распределения возрастает. Образование на поверхности микрокластеров приводит к локализации возбуждений в пределах кластера, а соответственно к замедлению кинетики аннигиляции (кривые 2,3 на рисунке 2), что хорошо согласуется с теорией перколяции.

Анализ поведения скоростного коэффициента k^{ann} в реакции гетероаннигиляции показал, что в начальные моменты времени, пока распределение взаимодействующих пар неоднородно, k^{ann} может быть описано функцией вида $k_0 t^{-h}$, где h – параметр неоднородности матрицы, k_0 – константа.

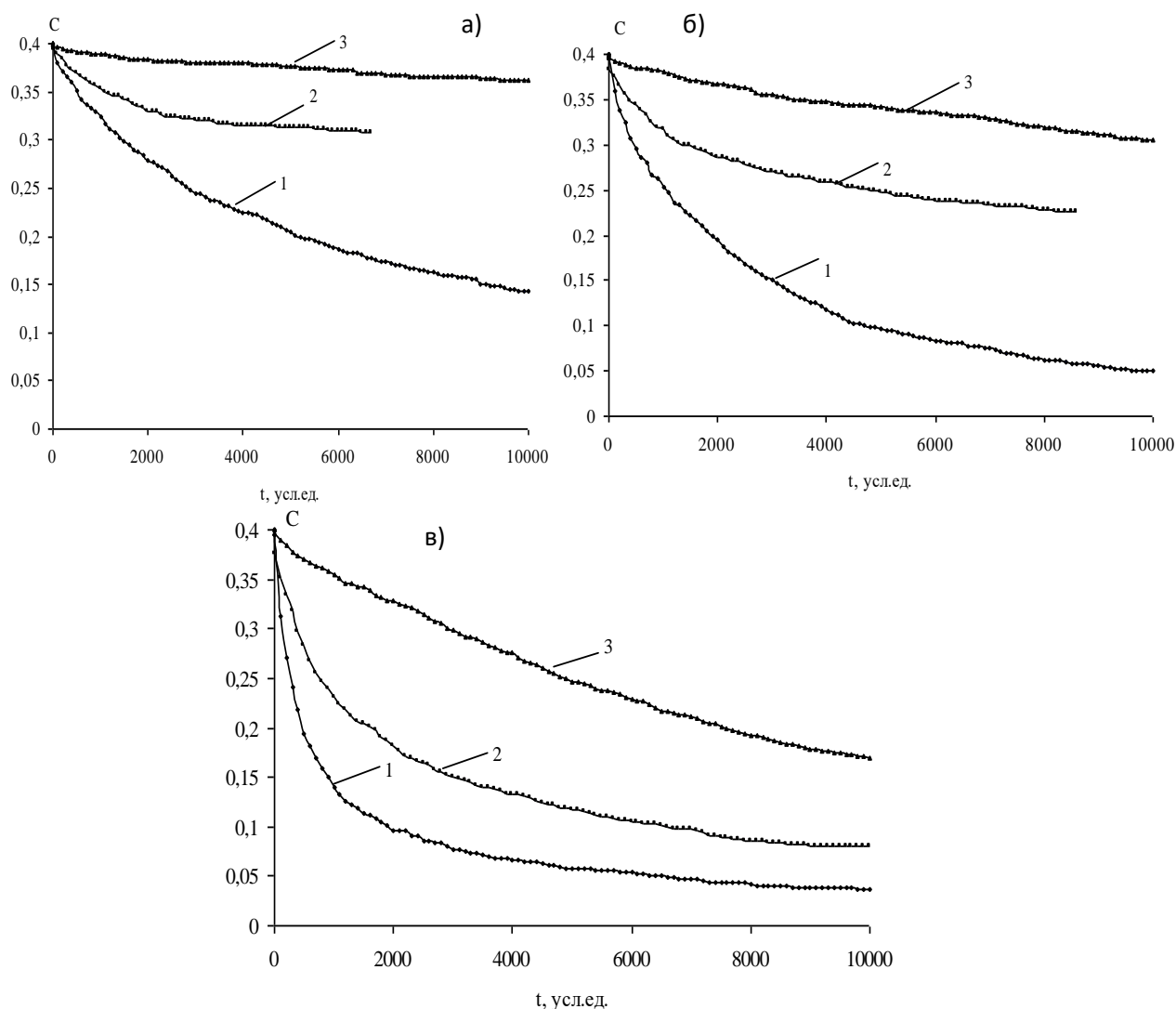


Рисунок 2 - Кинетика дезактивации ЭЭВ доноров для моделируемых матриц с различным типом начального распределения доноров ЭЭВ

1 – хаотическое; 2 – мультифрактальное; 3 – кластерное ($\lambda=20$) распределения:

а) $T=213K$, б) $T=237K$, в) $T=273K$

Полученные результаты находят хорошее согласие с работой [9], где для случайных блужданий по перколяционному кластеру при концентрациях, превышающих пороговую, было показано наличие переходного поведения системы от фрактального (гетерогенного) к евклидовому гомогенному с

увеличением числа шагов при моделировании процессов блужданий по двух- и трехмерным перколяционным системам. В работе [10] также показано наличие такого временного перехода: если на начальном этапе в основном проявляются гетерогенные свойства среды, то на больших временах – гомогенные.

Поведение константы скорости реакции аннигиляции k можно объяснить, применяя модель захвата возбуждения на ловушке, предложенную Копельманом. Зависимость вероятности захвата возбуждения от концентрации занятых молекулами доноров узлов C определяется распределением кластеров по размерам и средним числом узлов в кластере. При этом, по мере уменьшения концентрации среднее число узлов в кластере будет стремиться к 1. Вероятность захвата при этом становится пропорциональной концентрации ловушек. Распределение молекул может меняться от случайного, когда молекула акцептора очень быстро «находит» молекулу донора и взаимодействует с ней, к кластерному, при котором с уменьшением плотности ловушек уменьшается вероятность захвата, и от кластерного к равномерному, для которого кинетика взаимодействия описывается простым формально-кинетическим подходом.

Проведенный в работе МФА распределения частиц на разных временных интервалах показал, что процессы кластеризации протекают быстрее в матрицах, имеющих более высокую степень упорядоченности. При хаотическом распределении реагентов по поверхности степень упорядоченности матрицы меньше, чем для матрицы с мультифрактальным и кластерным распределениями. По мере пространственного разделения реагентов в результате миграции ЭЭВ и аннигиляции взаимодействующих частиц, образования кластеров и равномерного заполнения ими моделируемой поверхности степень упорядоченности возрастает и достигает некоторого постоянного значения, соответствующего образованию на поверхности кластеров, фрактальная размерность которых с течением времени не меняется. Такие кластеры в последующем будем называть устойчивыми. Время образования устойчивых фрактальных кластеров зависит от характера начального распределения реагентов и особенностей структурной организации молекулярной матрицы на различных временных интервалах.

Среднее число молекул в кластере и вероятность протекания (мощность бесконечного кластера) определяются величиной связанности молекул в кластере, которая задает эффективную топологию системы, а соответственно и критическую концентрацию.

Объяснить наблюдаемые изменения структурной организации матрицы возбужденных молекул с различной степенью начальной упорядоченности при миграции энергии и аннигиляции взаимодействующих частиц также можно, основываясь на принципах термодинамики открытых систем.

Термодинамические условия образования фрактальных структур могут быть определены из анализа спектра обобщенных фрактальных размерностей Реньи $D_q(q)$ (рисунок 3).

При этом более быстрое изменение энтропии происходит в системе, в которой преобладают взаимодействия между некластеризованными молекулами. По мере пространственного разделения реагентов и их кластеризации возрастает степень упорядоченности матрицы, а скорость изменения энтропии уменьшается. Соответственно, это приводит к изменению спектра $D_q(q)$. Начальное распределение молекул донора практически не влияет на значения обобщенных фрактальных размерностей при $q < 0$, когда распределение незанятых молекулами реагентов областей на моделируемой поверхности носит случайный характер. Соответственно, в начальный момент времени наиболее информативной о поверхностном распределении реагентов является правая ветвь спектра обобщенных фрактальных размерностей ($q > 0$). Увеличение степени упорядоченности в распределении реагентов приводит к уменьшению обобщенных фрактальных размерностей D_q и информационной энтропии системы $S_{инф}$. При этом значения обобщенных фрактальных размерностей D_q при $q > 0$ для матриц с различным типом начального распределения совпадают. Это указывает на то, что фрактальные свойства матрицы в целом становятся не зависящими от начального распределения реагентов.

Установлено, что кинетика аннигиляции замедляется при переходе от хаотического к кластерному распределению частиц донора в результате локализации возбуждения в пределах кластера. Перенос энергии и аннигиляционные взаимодействия приводят к образованию на поверхности устойчивых фрактальных кластеров с однородной пористостью и увеличению параметра упорядоченности, причем время упорядочивания зависит от начального распределения реагентов.

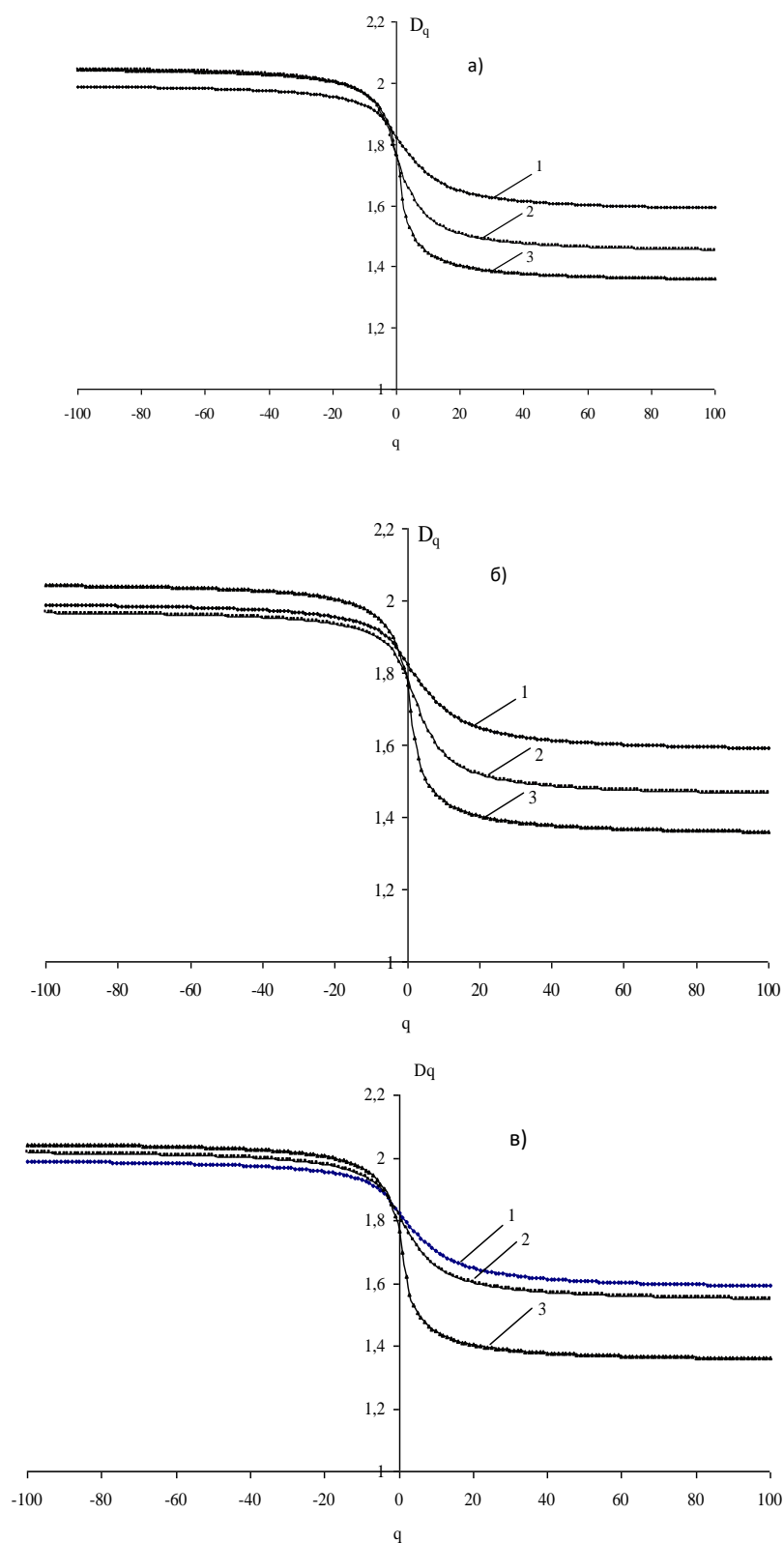


Рисунок 5 – Спектры обобщенных фрактальных размерностей Реньи $D_q(q)$ при $t=0$ усл.ед. а) $T=213\text{K}$, б) $T=237\text{K}$, в) $T=273\text{K}$ при разном типе начального распределения молекул донора: 1 – хаотическое; 2 – мультифрактальное; 3 – кластерное ($\lambda=20$) распределения

Анализ кинетики гетероаннигиляции показал, что исследуемая система ведет себя аналогично гомогенной в случаях, когда локальные структурные элементы (кластеры) имеют одинаковые размеры. Это позволяет применять простой формально-кинетический подход для описания протекающих в системе межмолекулярных взаимодействий.

Образование при гетероаннигиляции или миграции энергии электронного возбуждения по донорной подсистеме локальных структурных элементов, различающихся размером и топологией, приводит к необходимости использовать фрактально-кинетический подход, позволяющий учитывать топологические особенности образующих матрицу неоднородно распределенных структурных элементов и появление различных кинетических режимов на разных временных участках кинетической зависимости.

Библиографический список

1. Кучеренко М. Г. Мезоскопическая концепция в NANOSCIENCE-новый уровень познания природы / М. Г. Кучеренко // Социокультурная динамика региона : Наука. Культура. Образование. – Оренбург, 2000. – Ч. 1. – С. 141–148.
1. Оптические и фотолюминесцентные свойства наноматериалов на основе частиц сульфида кадмия и полиэтилена / Н. М. Ушаков, Г. Ю. Юрков, Д. А. Баранов [и др.] // Оптика и Спектроскопия. – 2006. – Т. 101, № 2. – С. 262–267.
2. Молекулярные кластеры : свидетельство о регистрации объекта интеллектуальной собственности РК № 234 / Бактыбеков К. С., Карстина С. Г., Баратова А. А. – Запись в реестре от 05.06.2008. – URL: <http://copylegal.ru/ip/registracia/> (дата обращения: 13.09.2019).
3. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка / А. Л. Эфрос. – Москва : Наука, 1982. – 175 с.
4. Багнич С. А. Влияние неоднородных свойств системы на процесс протекания в двумерном пространстве / С. А. Багнич, А. В. Конаш // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, вып. 2. – С. 2215–2222.
5. Кинетика : свидетельство о регистрации объекта интеллектуальной собственности РК № 141 / Бактыбеков К. С., Карстина С. Г., Вертягина Е. Н. – Запись в реестре от 05.05.2006. – URL: <http://copylegal.ru/ip/registracia/> (дата обращения: 13.09.2019).
6. Берберан-Сантос М. Н. Кинетика люминесценции пористых сред. Эффективная фрактальная размерность и глубина проникновения хромофоров / М. Н. Берберан-Сантос, Е. Н. Бодунов, Ж. М. Г. Мартиню // Оптика и спектроскопия. – 1999. – Т. 87, №1. – С. 74–77.
7. Карстина С. Г. Влияние связанности молекулярных кластеров на кинетику дезактивации энергии электронного возбуждения / С. Г. Карстина, К. С. Бактыбеков, А. А. Баратова // Радиационно-термические эффекты и процессы

в неорганических материалах : тр. VI междунар. науч. конф. – Томск, 2008. – С. 891–896.

8. Argyrakis P. Random walks on percolation clusters / P. Argyrakis, R. Kopelman // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. –1984. –Vol. 29, Is. 1. –P.511.
9. Борисевич Н. А. Фрактальные свойства длительной люминесценции хризена в полистироле / Н. А. Борисевич, С. А. Багнич, А. В. Дорохин // Оптика и спектроскопия. –1990. –Т. 69, вып. 1. – С. 102–106.